

Zr(Y,Ce)O₂ TZP의 수열분위기 시효후의 기계적 성질

손영국 · 박흥채

부산대학교 생산기술연구소(재료공학부)
(1999년 10월 6일 접수)

Mechanical Properties of Zr(Y,Ce)O₂ TZP After Aging in Hydrothermal Condition

Young Gook Son and Hong Chae Park

Institute of Industrial Technology(Division of Mats Engrg.),
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received October 6, 1999)

초 록

3 mol% Y₂O₃-TZP(3Y-TZP)에 서로 다른 량의 12 mol% CeO₂-TZP(12Ce-TZP)를 첨가한 압분체를 1400°C, 2시간 공기중에서 소결함으로써 Zr(Y,Ce)O₂ TZP 세라믹스를 제조하였다. 수열분위기에서 시효(200°C, 5h)한 Zr(Y,Ce)O₂ TZP의 상변화, 미세구조 및 기계적 성질이 검토되었다. 12Ce-TZP의 첨가는 Zr(Y,Ce)O₂ TZP의 입성장을 가속화시켰으나 시효동안 정방정상의 안정화에 기여하였다. 소결체의 기계적 성질의 열화는 생성된 단사정상의 량 뿐만 아니라 화학조성에 의해서 좌우되었다. 압자압입후 입계균열이 일어났다. 파단면의 SEM관찰로부터, 입자 기개의 탈락이 확인되었다.

ABSTRACT

Zr(Y,Ce)O₂ TZP ceramics were prepared by sintering compacts of 3 mol% Y₂O₃-TZP(3Y-TZP) powders with different amounts of 12 mol% CeO₂-TZP(12Ce-TZP), in air at 1400°C for 2 h. The phase changes, microstructure and mechanical properties of Zr(Y,Ce)O₂ TZP after hydrothermal aging(200°C, 5 h) were investigated. Although an addition of 12Ce-TZP accelerated the grain growth of Zr(Y,Ce)O₂ TZP, it restrained the transformation of tetragonal to the monoclinic phase during aging. The degradation in mechanical properties of sintered bodies was governed by the formed monoclinic phase and chemical composition. Induced Vickers indentation crack was propagated intergranularly. From SEM observation of the fractured surfaces, the pull-out of individual grains was confirmed

Key words : Zr(Y,Ce)O₂ TZP, Microstructure, Mechanical properties, Hydrothermal aging

1. 서 론

정방정 지르코니아 다결정(tetragonal zirconia polycrystals, TZP)은 고강도·고인성을 보유하므로 구조용 세라믹소재로서 각광을 받고 있다.¹⁾ 정방정 지르코니아의 단사정으로서의 응력유기상변태는 파괴인성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서 상온에서 정방정 지르코니아의 유지는 고인성화를 위해서 필요하다. 그런데, 이 상변태는 안정화제의 종류와 량, 지지상의 억제(matrix constraint), 입계상과 같은 미세구조적 또는 조성변수에 의해서 크게 영향을 받는다.^{3,4)} 이트리아(Y₂O₃)를 함유하는 정방정 지르코니아(Y-TZP)는 뛰어난 기계적 성질을 나타내나 대기중이나 습기를 다량 함유하고 있는 분위기 중에서 저온시효동안 정방정상을 유지하기 위

한 입계입경의 크기가 현저히 감소한다.^{5,6)} 한편, 세리아(CeO₂)를 함유하는 정방정 지르코니아(Ce-TZP)는 우수한 시효거동 및 높은 파괴인성을 가지나, 이의 치밀화를 위해서는 높은 온도에서 장시간 소결하여야만 하고, 이로 인한 입성장은 파괴강도를 저하시키는 요인으로 작용한다.^{7,10,11)} 따라서 이들을 복합화시킴으로써 강도와 인성에 있어서 어느 정도의 조화를 이룰 것으로 기대된다.

TZP재료의 여러 분위기(고온, 저온, 진공, 물, 수증기, NH₃기체, 각종 용융염)에서의 정방정 입자의 안정화와 기계적 성질의 열화현상에 관한 보고^{9,15)}는 주로 Y-TZP 혹은 Ce-TZP에 한정되어 있는 것 같다. 본 연구에서는 3 mol% Y₂O₃와 12 mol% CeO₂를 각각 함유하는 별개의 상용용 지르코니아분말을 여러 혼합비로 조합하여 Zr

(Y,Ce)O₂ TZP소결체를 제조하고, 이들의 수열분위기 시효후의 기계적 성질을 검토하였다.

2. 실험방법

3 mol% Y₂O₃-ZrO₂(HSY-3.0, 제일희원소사, 일본, 이하 'YZ'라 칭함) 및 12 mol% CeO₂-ZrO₂분말(TZ-12Ce, Tosoh사, 일본, 이하 'CZ'라 칭함)을 출발물질로 사용하여, YZ와 CZ를 몰비로 100/0(이하 '100YZ'로 표기), 70/30('70YZ/30CZ'), 50/50('50YZ/50CZ'), 0/100('100CZ')으로 조합하고, 에탄올을 분산매로 하여 자기교반기를 사용하여 12시간동안 혼합한 후, 회전진공증발장치를 사용하여 건조하였다. 마노유발을 사용하여 건조물을 분쇄, 140 mesh 분급망을 통과시켰다.

과립화된 분말을 15×15×60 mm 크기의 금형몰드에 주입하여 100 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후 200 MPa로 빙간정수압 하였다. 성형체를 공기중에서 승온속도 4°C/min으로 1400°C에서 2시간 소결하였다. 소결체를 증류수를 사용하여 autoclave내에서 200°C, 5시간 시효하였다.

X-선회절분석기(D/max-IIA, Rigaku)를 이용하여 Ni-filtered CuK α target, 40 kV-20 mA, scanning speed 8°/min의 조건으로 시편 표면의 결정상을 동정하였다. 정방정상의 체적분율은 Toraya식¹⁶⁾을 사용하여 계산하였다. 시편의 표면을 최종적으로 0.5 μ m 다이아몬드 분말을 사용하여 연마한 후, 1400°C에서 30분간 열에칭한 표면을 주사전자현미경(JSM-5400, Jeol)을 사용하여 관찰하였다. 15×15×60 mm 크기의 소결체의 양면을 다이아몬드 지립 325, 600, 1000번으로 연마한 후, multi-cutter(MX-833, Maruto)를 이용하여 3×4×38 mm 크기로 절단하여 꺾임강도 시험(model 6025, Instron)용 시편으로 사용하였다. inner span 10 mm, outer span 20.5 mm, crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 4점곡파괴시험

법으로 행하였다. Vickers경도값을 5 kg의 압입하중, 30 초간 유지조건에서 얻었으며, 압자입법으로부터 구한 데이터를 Nuhara식¹⁷⁾에 적용하여 파괴인성을 계산하였다. 소결체의 입자크기는 Image analyzer(Quantment 570, Cambridge)를 이용하여 SEM사진으로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 1400°C소결체의 시효전·후의 특성을 나타내었다. 시효후 소결체의 미세구조(Fig. 1)는 시효전과 비슷한 조직을 나타내었으나, 평균입경의 미소한 증가(<0.13 μ m)가 있었다. ZrO₂의 결정자 성장과 정방정-단사정 상변태에 미치는 수증기의 역할에 관한 연구에서 Murase와 Kato¹⁸⁾는 ZrO₂에 있어서 수증기는 저온하에서 주로 표면확산에 의한 질량의 이동을 가속화시키고 따라서 결정자를 성장시킨다고 하였다. 조성에 따른 소결체의 물성변화는 시효전·후에 관계없이 유사한 경향을 나타내었으며, 동일한 조성의 경우 시효후 기계적 성질이 다소간 저하하였다. 시효전·후, 소결체의 밀도변화(이론 밀도 기준)는 거의 없었다.

소결체는 이론밀도의 93-95%정도의 치밀화를 나타내었으며 평균입경 0.27-1.42 μ m정도의 정방정입자로 구성되어 있었다. YZ함량의 증가는 Y₂O₃의 solute drag effect^{19,20)}에 의하여 Zr(Y,Ce)O₂의 입성장을 억제시켰다. CZ함량을 50 mol% 이상으로 증가시, 보다 큰 입성장에 도달하고 수열분위기에서의 정방정상의 안정화는 현저히 증가하였다. 이로부터 시효중 정방정-단사정 변태를 위한 임계입자의 크기는 조성에 의존함을 알 수 있다. 일반적으로, 안정화제의 농도가 증가할수록 임계입자크기는 증가하며, Ce-TZP의 변태속도는 Y-TZP의 그것에 비하여 아주 느리다.⁷⁾ 따라서, CZ함량의 상대적인 증가는 시효중 변태를 위한 임계입자크기를 증가(또한, 변태속도를 감소)시키고, 본 연구에서 얻은 <1.5 μ m의 평균

Table 1. Characteristics of 1400°C-Sintered Materials Before and After Aging in Hydrothermal Condition

| Batch composition | Density(%) | m-phase(vol%) | Average grain size(μ m) | Microhardness (GPa) | Fracture strength(MPa) | Toughness (MPa · m ^{1/2}) |
|-------------------|------------|---------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 100YZ | 93.3 | 0 (76.8) | 0.27 (0.3) | 12.78±0.18 (12.41±0.03) | 643±132 (485±54) | 6.28±0.59 (6.04±0.09) |
| 70YZ30CZ | 94.2 | 4 (52.0) | 0.35 (0.48) | 12.14±0.1 (11.68±0.22) | 703±79 (411±40) | 7.04±0.43 (6.13±0.20) |
| 50YZ50CZ | 95.3 | 0 (10.4) | 0.47 (0.6) | 11.77±0.16 (11.29±0.02) | 460±56 (432±202) | 10.33±1.09 (6.82±0.24) |
| 100CZ | 92.8 | 0 (0.6) | 1.42 (1.43) | 8.39±0.14 (7.64±0.01) | 374±46 (345±36) | + (+) |

() : After aging; + . Not measured under a given condition

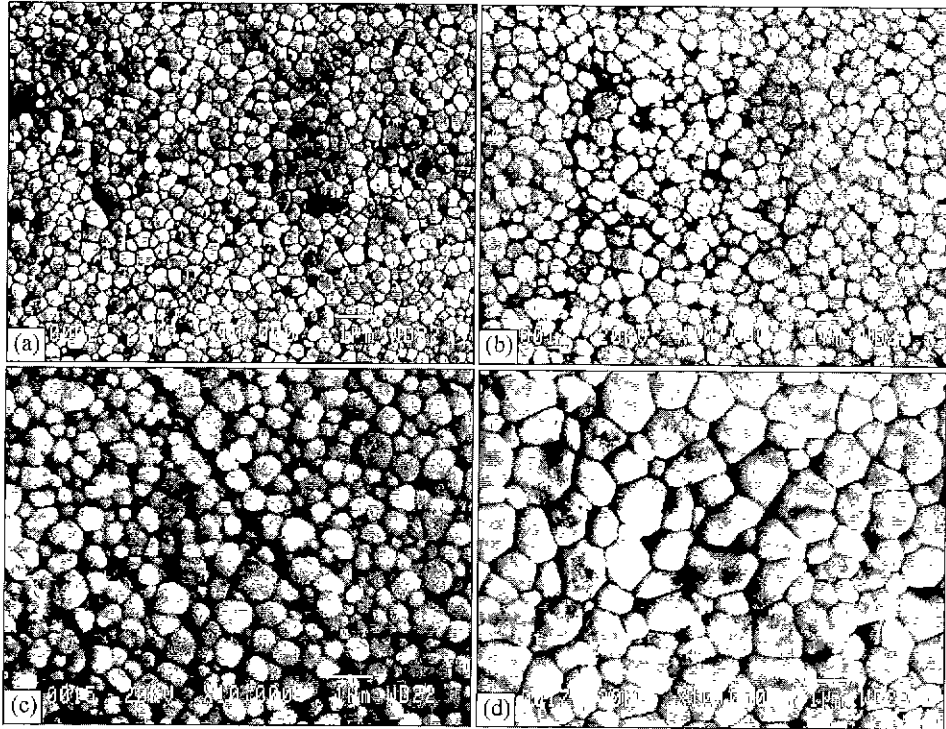


Fig. 1. Scanning electron micrographs of specimens sintered at 1400°C for 2 h after aging in hydrothermal condition (200°C, 5 h). (a) 100CZ; (b) 70YZ30CZ; (c) 50YZ50CZ; (d) 100CZ.

입경은 50 mol% 이상의 CZ를 함유하는 조성에서 정방정상을 충분히 안정화시킨 것으로 생각된다.

지르코니아 세라믹스에 있어서 입자크기가 증가할 때 정방정-단사정 변태에 대한 순자유에너지변화, $\Delta F(=\Delta F_c + \Delta F_{sc} + \Delta F_s)$, 여기서 F_c 는 화학자유에너지, F_{sc} 는 변형자유에너지, ΔF_s 는 표면자유에너지)는 증가한다.²¹⁾ ΔF 가 증가하면 변태가 일어나기 위해서 극복하여야만할 nucleation barrier, ΔF^* 가 감소하기 때문에, 따라서 입자크기가 증가할 때 ΔF^* 는 감소하게 된다. ΔF^* 의 입자의존도가 변태를 위한 임계입자크기, d_c 를 좌우한다. 이러한 관점에서 보면, 본 실험의 결과 CZ함량의 증가에 따른 정방정상의 안정화는 CZ함량의 증가가 ΔF^* 를 증가시키고, 따라서 d_c 가 증가하기 때문인 것 같다. 같은 이유로, 수열분위기에서의 시효는 변태를 위한 구동력(driving force)을 증가시키고, 아울러 d_c 는 감소하게 된다.

수증기중에서 시효동안 정방정에서 단사정으로서의 상변태가 일어났으며 YZ의 함량이 증가할수록 평균입경의 감소에도 불구하고 변태의 정도는 현저하였다. 이러한 사실은 수증기중에서 정방정-단사정 변태를 위한 임계입경의 크기는 공기중에서 비하여 현저히 감소하며 또한 변태는 물과 ZrO_2 사이의 반응에 의해서 지배된다는 것을 의미한다. Sato와 Shimada²²⁾는 수분하에서 비정질 실리

카의 용액부식기구²³⁾에 근거하여, 균열선단에서 물과 Zr-O-Zr결합 사이의 반응은 균열의 성장을 가속화시키고, 이는 정방정-단사정 상변태에 상당한 영향을 준다고 하였다. Y-TZP에서 정방정상은 입자의 미세화 뿐만 아니라 산소공공의 존재에 의해서도 안정화되어 진다. 안정화제로서 사용된 이트륨(Y^{3+} : 0.1019 nm)과 세리움(Ce^{4+} : 0.097 nm)은 지르코늄(Zr^{4+} : 0.084 nm)보다 큰 이온반경을 갖는다. 이러한 관점에서 보면, Zr^{4+} 에 보다 근접하는 이온반경을 갖는 CeO_2 가 보다 효과적으로 안정화제로서 작용할 것으로 기대된다. 그러나 일반적으로 ZrO_2 의 정방정상을 안정화시키기 위하여 10 mol%이상의 CeO_2 가 필요한데 반하여 Y_2O_3 의 경우는 불과 수 mol%이면 된다. 이는 산소공공의 존재가 정방정상의 안정화에 기여한다는 것을 의미한다.

수증기중에서 시효동안 Y-TZP는 표면하에서 H^+ 및 OH^- 와 반응하여 산소공공을 소멸시키고, 산소이온 및 H^+ 와 OH^- 는 보다 높은 온도하에서 다른 공공을 통하여 내부로 확산할 수 있으며, 따라서 이 반응은 표면에서 연속적으로 일어나게 된다. 공공농도의 감소는 정방정상을 불안정하게 하여 보다 용이하게 정방정-단사정 변태를 야기시킬 수 있다.²⁴⁾ 한편, Ce-TZP에 있어서는 산소공공을 거의 함유하고 있지 않고 따라서 H_2O 와의 반

응에 따른 산소공공의 소멸기구에 의한 상변태가 수열분위기하 일지라도 거의 일어나지 않는다.

조성과 기계적 성질 사이의 관계에 있어서, 조성변화에 대한 경도와 강도는 유사한 경향을 나타낸 반면에 인성은 이와 상반되게 거동하였다. 즉, CZ함량이 증가할수록 파괴인성은 증가하였고, 미세경도와 강도값은 전반적으로 감소하였다.

CZ함량의 증가에 따른 Vickers경도의 감소는 일반적으로 i) Y-TZP는 Ce-TZP보다 경도가 높으며; ii) Y₂O₃-ZrO₂에서 CeO₂의 부분치환은 경도를 증가시며; iii) 입자크기의 증가는 경도를 감소시킨다는 보고²⁵⁾와 일치한다. 본 연구에서 측정된 경도값은 밀도의 작은 변화(상대밀도기준 <2%)와 결정상의 종류보다는 입자크기 및 조성에 더욱 민감하다는 것을 알 수 있다.

조성에 관계없이 시효후 강도가 감소하였다. 시효전·후의 강도값의 차이는 CZ함량이 증가할수록(단사정으로의 변태량이 적을수록) 작았다. 동일한 조성의 경우, 시효후 단사정의 vol%가 증가하였기 때문에 강도의 감소는 일단 정방정의 단사정구조로의 변태에 기인한 것으로 생각된다. 그러나, 시효후 강도의 감소요인을 생성된 단사정의 양만으로 설명하기에는 무리가 따른다. 일례로, 100YZ 및 70YZ30CZ소결체는 시효후 ≥52 vol%의 단사정 결정을 함유하고 있음에도 불구하고 소량의 단사정(<10 vol%)을 함유하고 있는 100CZ 및 50YZ50CZ소결체에 비하여 높은 강도값을 보유하고 있다. 또한, 시효전·후의 강도값의 차이에 있어서도 시효후 77 vol%정도의 단사정의 증가를 나타내고 있는 100YZ소결체가 160 MPa 정도의 강도저하를 나타내어 오히려 52 vol%정도의 단사정의 증가를 나타내는 70YZ/30CZ소결체에 비하여 강도감소(290 MPa)의 정도가 작았으며, 50YZ/50CZ와 100CZ소결체의 경우는 시효후 단사정의 증가량에 있어서 다소간의 차이(~10 vol%)가 있음에도 불구하고 30 MPa 정도의 비슷한 강도의 감소를 나타내었다. 궁극적으로, TZP의 파괴강도는 정방정·단사정 상변태를 야기시키는 항복응력과 미세구조결합과 결부된 임계균열의 크기에 좌우된다. 일반적으로 Y-TZP의 항복강도는 Ce-TZP의 항복강도보다 크며, 또한 비교적 작은 입자크기(1.5-3.0 μm)로 구성된 Ce-TZP의 항복강도는 입자크기가 증가할 때 감소한다.³⁾ YZ를 함유하는 소결체의 시효후 상변태와 결부된 뚜렷한 미세구조적 결합을 확인할 수 없었다(Fig. 1). 시효후 파괴면의 SEM사진(Fig. 2)으로부터 입자형태로의 탈락을 확인할 수 있었다.

시효후 소결체의 인성은 잔존하는 정방정결정 및 평균입경이 증가할수록 증가하였다. 이러한 요인은 응력유기상변태의 정도 및 변태성을 증가시키기 때문으로 생각된다. 대단히 높은 파괴인성을 보유할 것으로 예상되는 100

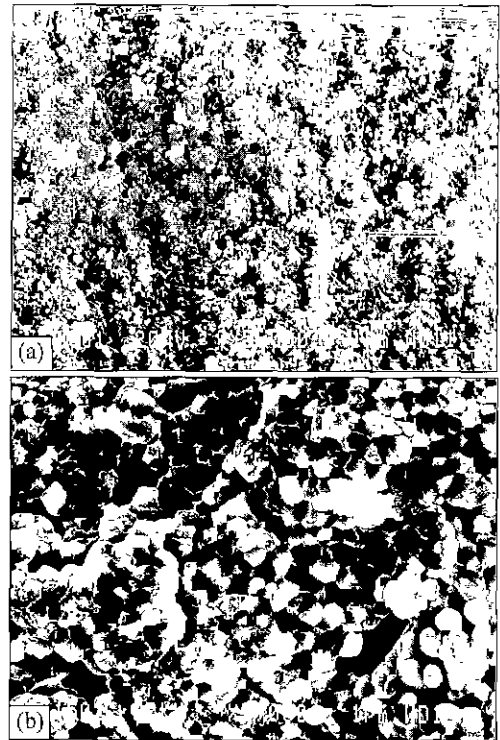


Fig. 2. Fracture surfaces of (a) 100YZ and (b) 100CZ specimens after aging in hydrothermal condition (200°C, 5 h).



Fig. 3. Optical micrograph of Vickers indentation (load=5 kg) in 100CZ material.

CZ소결체에 대해서는 최대 Vickers하중(5 kg)하에서 충분할 정도의 미세균열이 발생되지 않았으므로(Fig. 3), 압자압입법에 의하여 인성값을 계산할 수 없었다. 시효후 소결체는 조성에 관계없이 입계균열전파를 나타내었다(Fig. 4).

변태에 의한 인성강화 세라믹스에서 인성과 강도에 미치는 입자크기의 영향은 상반되는 두가지의 관점에서 생

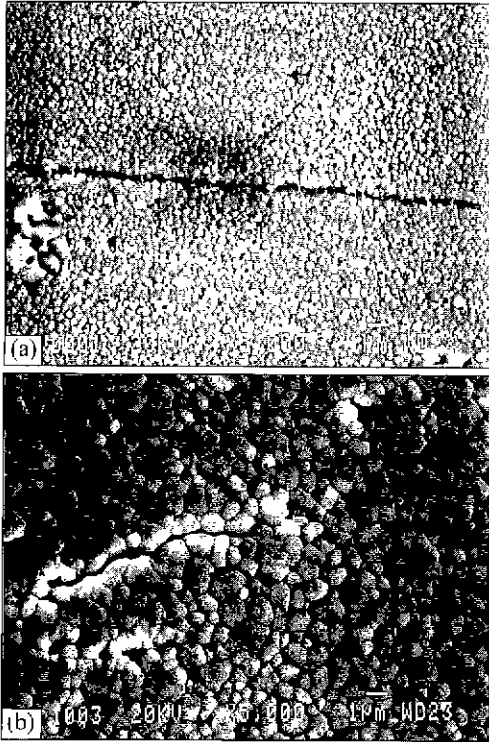


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing intergranular indentation crack in (a) 100YZ and (b) 100CZ materials.

각해 볼 수 있다 첫째, 입자크기의 증가는 정방정→단사정 변태를 증가시키고, 이로 인하여 인성과 강도는 증가될 수 있다. 그 한계는 소결온도로부터 냉각시 자발적인 변태를 일으켜 기계적 성질을 감소시키는 임계입자크기이다. 둘째, 입자크기의 증가는 Griffith효의 크기를 증가시키고, 이로 인하여 인성과 강도를 감소시킬 수 있다. 고온소결 및 장시간의 소결은 다량의 입방정상의 생성을 유발하고, 이는 열응력의 불일치를 증가시키며, 또한, 변태에 이용될 정방정상의 양을 감소시킨다. 따라서, 이러한 상반되는 인자중 어느 것이 더우세하게 작용하는가에 따라서 기계적 성질에 미치는 입자크기의 영향은 달라지게 될 것이다.

4. 결 론

12Ce-TZP의 입성장은 3Y-TZP에 비하여 빨리 일어났다. 수열분위기에서의 시효중 정방정상의 단사정으로서의 변태가 가속화 되었다. 3Y-TZP에 12Ce-TZP의 첨가는 정방정-단사정 상변태를 위한 임계입자크기를 크게 증가시킴으로써 정방정상을 안정화시키는 효과가 있었다. 수열분위기에서의 시효후 소결체의 기계적 성질의 열화정도는

화확조성에 따라 상이하였으며 곡강도가 8~41%, 미세경도가 3~9%, 파괴인성이 4~33%정도 감소하였다. 조성에 관계없이 압자압입에 의하여 입계균열전파가 확인되었다.

후 기

본 연구는 1998년도 부산대학교 생산기술연구소 제원연구비 지원에 의하여 수행되었습.

REFERENCES

1. E. C. Subbara. "Zirconia-an Overview"; pp. 1-24 in Science and Technology of Zirconia. Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
2. D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, Transformation Toughening of Ceramics. pp. 17-95, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.
3. J. Wang, X. H. Zheng and R. Stevens. "Fabrication and Microstructure-Mechanical Property Relationships in Ce-TZPs," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5348-5356 (1992).
4. J. Wang, M. Rainforth and R. Stevens, "The Grain Size Dependence of the Mechanical properties in TZP Ceramics." *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 1-6 (1989).
5. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y_2O_3 -Containing Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-TZP)"; pp. 352-370 in Science and Technology of Zirconia II Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
6. T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-1470 (1985).
7. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1382-1384 (1985).
8. A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf. "The Aging Behavior of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water"; pp. 39-47 in Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamanoto and H. Yanagida. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1988.
9. W. Watanabe, S. Ito and I. Fukutera, "Aging Behavior of Y-TZP"; pp. 391-398 in Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
10. K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of CoO_2 Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-1389 (1986).
11. R. L. K. Matsumoto, "Aging Behavior of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C-128-C-129 (1988).

12. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polysrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(12), C-320-C-322 (1985).
13. T. Masaki and Y. Murata, F. "Microstructure of Y-PSZ after Aging at High Temperature," *J. Mater. Sci.*, **22**, 407-414 (1987).
14. T. Mitamura, E. Kogure, F. Noguchi and T. Iida, "Stability of Tetragonal Zirconia in Molten Fluoride Salt"; pp. 109-118 in Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1988.
15. T. Sato and M. Shimada, "Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of the Yttria Stabilized Zirconia in Hot Water." *J. Mater. Sci.*, **20**, 3988-3992 (1985).
16. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), C-119-C-121 (1984).
17. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of KIC of Brittle Solid by the Indentation Method With Low Crack-to-Indent Ratios," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
18. Y. Murase and E. Kato, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 196-200 (1983).
19. G. S. A. M. Theunissen, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, "Effect of Dopants on the Sintering Behaviour and Stability of Tetragonal Zirconia Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 251-263 (1992)
20. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, "Yttria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polysrystals. Sintering, Grain Growth and Grain Boundary Segregation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 89-102 (1994).
21. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kiiven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-649 (1982).
22. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), 356-359 (1985).
23. T. A. Michalske and S. W. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 284-288 (1983).
24. N. Nanta, S. Leng, T. Inada and K. Higashida, "Environment Effect on Phase Stability in Y-TZP Ceramics"; pp. 1130-1135 in Sintering '87, Vol. 2. Edited by S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Applied Science, London, 1988.
25. J. G. Duh, H. T. Dai and B. S. Chiou, "Sintering, Microstructure, and Fracture Toughness Behavior of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 813-819 (1988).